

金属玻璃的结构年轻化及其对力学行为的影响



蒋敏强^{1,2} 高 洋^{1,2}

1 中国科学院力学研究所 非线性力学国家重点实验室 北京 100190

2 中国科学院大学 工程科学学院 北京 100049

摘要 金属玻璃是高温合金熔体深度过冷至玻璃态转变温度,其内部原子构型来不及有序结晶而形成的玻璃态固体。这类金属键的玻璃体系在原子排列上不存在长程周期性,在热力学上处于远离平衡的亚稳态,在动力学上处于阻塞态。这些特征赋予金属玻璃一系列优异的力学、物理、化学等性能,比如,具有接近理想极限的高强度。然而,金属玻璃的室温塑性变形极易局域化形成纳米尺度的剪切带,导致其宏观塑性十分有限。此外,自发的物理老化会使系统向低能量的平衡有序态转变,进一步削弱金属玻璃在服役过程中的塑性变形能力,表现出老化脆性。近年来,有研究表明,外部能量的输入能够使金属玻璃的结构发生“年轻化”,从而达到在拓扑上更加无序的高焓状态。这一反物理老化过程能够有效改善金属玻璃的塑性变形能力,有望同时解决制约这类材料实际应用的剪切带和老化问题。因此,这方面的研究受到越来越多的关注。本文从玻璃的老化和年轻化概念出发,首先介绍了实现金属玻璃结构年轻化的主要方法,随后总结了影响年轻化的各种因素以及结构年轻化对金属玻璃塑性及其他力学行为的影响,并对金属玻璃结构年轻化的物理机制进行了评述。最后,对金属玻璃结构年轻化方面的研究进行了简要总结,并展望了该方面值得进一步研究的若干问题。

关键词 金属玻璃,结构弛豫,年轻化,剪切带,力学行为

中图分类号 TG139

文章编号 0412-1961(2021)04-0425-14

Structural Rejuvenation of Metallic Glasses and Its Effect on Mechanical Behaviors

JIANG Minqiang^{1,2}, GAO Yang^{1,2}

*I State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100190, China*

2 School of Engineering Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Correspondent: JIANG Minqiang, professor, Tel: (010)82544089, E-mail: mqjiang@imech.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (NSFC) (Nos.11972345 and 11790292) and NSFC Basic Science Center for “Multiscale Problems in Nonlinear Mechanics” (No.11988102)

Manuscript received 2020-10-30, in revised form 2020-12-01

ABSTRACT Metallic glasses (MGs) are formed by the deep undercooling of high-temperature melt up to the glass transition temperature, and this process avoids the crystallization of the melt into ordered configurations of atoms. The atomic packing of MGs lacks a long-range periodicity. MGs reside at metastable energy states far away from the equilibrium of thermodynamics, but they are jammed in dynamics. These features provide MGs with remarkable mechanical, physical, and chemical properties, such as very high strength that is close to the ideal limit. However, the plastic deformation of MGs at room temperature is easily localized to form nanoscale shear bands, thereby resulting in limited macroscopic plasticity. More-

资助项目 国家自然科学基金项目 Nos.11972345 和 11790292, 国家自然科学基金基础科学中心项目 No.11988102

收稿日期 2020-10-30 定稿日期 2020-12-01

作者简介 蒋敏强,男,1979年生,研究员,博士

通讯作者 蒋敏强, mqjiang@imech.ac.cn, 主要从事非晶态固体力学和物理研究

DOI 10.11900/0412.1961.2020.00431

over, physical ageing spontaneously reduces their energies toward an equilibrium state, thereby further weakening the plastic deformation ability of MGs, which is known as ageing-induced brittleness. Recent studies have shown that MGs can be rejuvenated with external energy injection into more disordered high-energy states in structure. This process, which is the inverse of physical ageing, can effectively improve the global plasticity of MGs and is expected to solve the problems of shear banding and physical ageing that restrict the applications of such materials. Therefore, the relevant aspects of the rejuvenation of MGs have attracted increasing interest. This article first introduces methods for the rejuvenation of MGs starting from the concepts of ageing and rejuvenation of glasses, and then summarizes the influencing factors of rejuvenation and the effects of rejuvenation on plasticity and other mechanical behaviors of MGs. Furthermore, the physical mechanism of rejuvenation is discussed briefly. Finally, several conclusions are drawn in this field, and some important problems that deserve further investigation are proposed.

KEY WORDS metallic glass, structural relaxation, rejuvenation, shear band, mechanical behavior

金属玻璃是高温合金熔体快速过冷至玻璃态转变,结构被突然“冻结”所形成的玻璃态合金固体。与传统晶态合金不同,金属玻璃的原子排列在长程尺度上不存在对称有序性,仅在短中程尺度上表现出一定的有序性^[1~5]。自1960年金属玻璃首次被报道^[6],尤其是20世纪80年代末~90年代初块体金属玻璃的大量制备以来^[7~9],国内外科学家对这类新型玻璃或合金材料的形成与制备^[10~16]、玻璃态结构^[1~5,17~21]、热力学与动力学^[22~27]、物理及力学性能^[28~36]等开展了广泛而深入的研究,取得了一系列研究成果。这些研究极大地推动了金属玻璃材料在国防、空天等诸多高新技术领域的工程应用或探索^[37~44]。

由于其独特的长程无序结构,且不存在位错、晶界等传统的晶格缺陷,金属玻璃表现出一系列优异的力学、物理与化学性能^[45~49],其中,最为突出的是接近于理论极限的高强度^[29,31,50]。但是,高强度与低塑性/延性这一倒置关系在金属玻璃材料中仍然广泛存在,其根源在于金属玻璃的室温塑性变形极易局域化形成纳米尺度剪切带^[51~54];剪切带的不稳定快速扩展往往导致材料发生宏观脆性破坏,并伴随十分有限的塑性或延性^[55~57]。更为严重的是,亚稳态的金属玻璃具有自发的物理老化(physical ageing)趋势^[58~60],即从高能量无序态向低能量有序态的弛豫转变。这一动力学过程将进一步削弱金属玻璃在服役过程中的塑性变形能力,甚至使其发生韧脆转变而丧失塑性。剪切带和物理老化诱导的脆性问题严重制约了金属玻璃其他优异性能的发挥,从而在很大程度上限制了金属玻璃的应用。

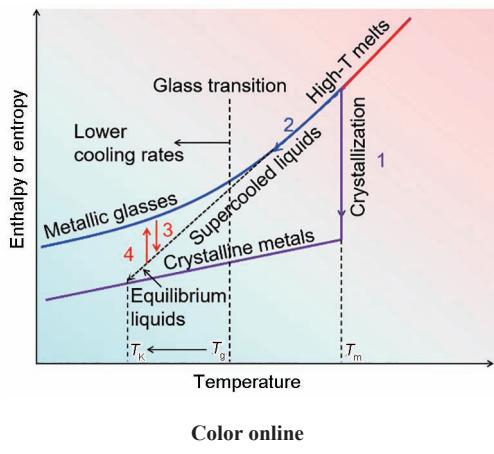
近年来,国内外学者通过静弹性加载^[61~63]、表面喷丸^[64~66]、冷轧^[67~69]、热循环^[70,71]、严重塑性变形^[72~74]和热力学蠕变^[75,76]等手段,将外部能量输入金属玻璃体系,使其结构发生“年轻化”(rejuvenation)而达到更

加无序的高能量状态。研究^[70,77,78]表明,这一反物理老化过程能够有效延迟甚至抑制剪切带的形成,从而使年轻化金属玻璃的塑性变形能力以及应变硬化能力显著提高。因此,越来越多的研究开始关注金属玻璃结构年轻化及其对材料力学行为影响,从而有望同时解决制约金属玻璃广泛应用的剪切带和老化问题。

本文从玻璃物理老化和年轻化的概念出发,从4个方面对金属玻璃结构年轻化相关研究进展进行总结和评述,包括:金属玻璃结构年轻化的实现方法、影响因素、对力学行为的影响以及物理机制。最后,对金属玻璃结构年轻化方面的研究进行了简要总结,并指出未来值得进一步研究的若干问题。

1 玻璃的物理老化与年轻化

平衡态的高温合金熔体通常遵循一条经典的凝固路径,即随着温度降低,在熔点(T_m)发生晶化,经热力学一级相变而形成熵或熵更低的有序晶态固体(图1中路径“1”)。20世纪50年代,Turnbull等^[79,80]预言高温合金熔体可能存在一条新的凝固路径,即当冷却速率足够高时,熔体可过冷到平衡熔点以下而不发生晶化,甚至能够发生玻璃态转变而形成非晶态固体(图1中路径“2”)。玻璃态转变是受动力学与热力学耦合控制的复杂物理过程^[81]。随着冷却速率降低,玻璃态转变温度向低温端移动。但这种移动受热力学制约,即通过玻璃态转变,过冷液体在长时间极限平衡时的热力学熵不会小于对应晶体的熵,从而避免Kauzmann佯谬^[82]。这导致存在一个下临界(被定义为Kauzmann温度),对应了一种能量最低、熵最小的理想玻璃(或液体)状态。实际的金属玻璃在构型空间上仅占据着自由能的局部(非全域)极小点,总是处于一种远离热力学平衡的亚稳态。因此,金属玻璃在热力学上具有自发向平衡态演化



Color online

图1 高温合金熔体在晶化、过冷-玻璃态转变、物理老化和年轻化过程中热力学焓或熵的演化示意图

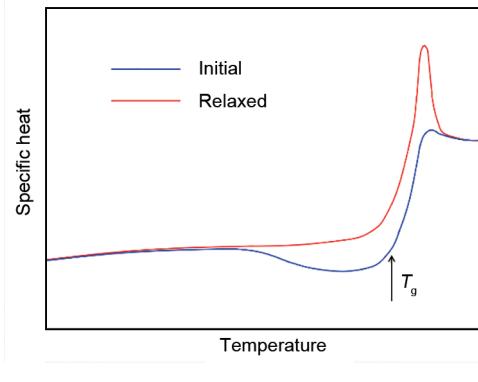
Fig.1 Schematic diagram of thermodynamic enthalpy or entropy evolution of alloy melts during crystallization (route 1), supercooling-glass transition (route 2), physical ageing (route 3) and rejuvenation (route 4) (T_g —glass transition temperature, T_m —melting point, T_K —Kauzmann temperature, high-T—high temperature)

的趋势，并伴随着结构和性能随时间的动力学演变，此过程通常被称为物理老化^[58-60]（图1中路径“3”）。金属玻璃的年轻化从热力学角度可理解为系统从能量较低、熵较小的热力学状态进入一种能量更高、熵更大的无序状态^[61,70,77,83-85]（图1中路径“4”）。这里需要强调的是，玻璃年轻化决不能仅仅理解为上述物理老化的反过程。老化是玻璃长时间结构弛豫的自发结果，而年轻化则需要在外部激励下实现，对应于玻璃势能形貌的一种独特的多层次自组装^[88,86,87]。

在热力学上，玻璃的结构无序程度可表现为系统被加热至玻璃态转变发生前由于结构弛豫而释放出的热焓，一般称为过剩弛豫焓。这里的过剩是针对玻璃对应的弛豫态或平衡晶体态而言的。过剩弛豫焓的测定通常采用差示扫描量热仪(DSC)^[65,88-90]。首先，将待测玻璃样品在一定升温速率下加热至玻璃态转变温度(T_g)或晶化温度(T_x)以上，得到如图2蓝线所示的放热曲线；接着，将加热后的样品以相同速率冷却至室温后，进行二次加热得到弛豫态（图2中红线所示）或晶体态放热曲线；最后，根据下式将2条曲线的差值在一定温度范围内积分，得到过剩弛豫焓(ΔH_{rel})：

$$\Delta H_{\text{rel}} = \int_{RT}^{T_1} \Delta c_p dT \quad (1)$$

式中， $\Delta c_p = c_{p,i} - c_{p,r}$ ， $c_{p,i}$ 和 $c_{p,r}$ 分别为初始态和弛豫态/晶体态玻璃的比热容，RT 表示室温， T_1 为 T_g 附近的一个合适温度。目前，通常采用过剩弛豫焓定量表



Color online

图2 初始态及弛豫态样品的比热曲线示意图

Fig.2 Schematic diagram of specific heat capacity curves of the initial and relaxed samples

征玻璃的结构年轻化程度，2者呈正相关性。但是，Zhou等^[74]的研究表明，年轻化程度不同的玻璃有可能具有相同的过剩弛豫焓。这意味着，对于玻璃结构年轻化的定量表征可能需要更加有效的物理量，比如有效无序温度等。

2 实现金属玻璃结构年轻化的方法

如前所述，玻璃的年轻化必须有外部能量的输入。目前针对金属玻璃所采用的各种年轻化方法，按照能量形式可分为：机械做功法、热激活法以及热力耦合法。

2.1 机械做功法

机械做功法是通过对金属玻璃直接施加有效载荷，使结构在外力做功驱动下向高焓无序态转变而实现年轻化。弹性静态加载(elastostatic loading)是最常用的机械做功法之一。类似于蠕变，该方法是将金属玻璃长时间置放在低于材料屈服强度的加载应力下，使材料缓慢发生不可逆的非塑性变形，从而实现结构的年轻化。例如，Lee等^[61]和Park等^[62,63,91]基于弹性静态压缩加载实现了Cu-Zr、Ni-Nb等多种金属玻璃体系的结构年轻化。Louzguine-Luzgin等^[92]还将该方法发展到弹性加载的循环压缩，也实现了一种锆基金属玻璃的结构年轻化。这类方法的突出优点是可实现金属玻璃结构在宏观尺度上的均匀年轻化，但局限性在于实现年轻化的时间尺度较长，通常需要加载几个甚至几十个小时。此外，基于该方法得到的年轻化程度通常较低，一般小于1 kJ/mol。为了提高年轻化程度，传统的冷轧^[67,68,93,94]、高压扭转^[72,95]等大变形或严重塑性变形加载技术被引入到金属玻璃材料。但是，基于这些方法产生的大变形极易在金属玻璃中形成纳米尺度的剪切带。剪切带本身的年轻化程度虽然很高，但是它在空间上

的高度局域化极大地降低了样品的整体年轻化程度。此外,剪切带的存在往往意味着材料的失效破坏,因此也限制了金属玻璃的进一步使用。最近,Zhou 等^[74]采用逐级高压扭转加载,实现了一种毫米厚度的钯基金属玻璃的结构年轻化,使其过剩弛豫焓从铸态时的 0.211 kJ/mol 提高至年轻态的 0.725 kJ/mol。但是,高压扭转的样品从边缘到中心的变形量不相等,从而导致结构年轻化的空间不均匀性。

能否对金属玻璃既施加大变形,又能避免剪切带的形成呢?对带缺口试样的准静态加载提供了这种可能性。在单轴应力加载条件下,试样的缺口前端材料处于三轴应力状态。通过对试样和缺口构型的设计,可有效调节缺口前端的应力三轴度,即静水应力与等效偏应力的比值。Flores 和 Dauskardt^[96]研究了缺口构型如何影响金属玻璃的剪切带模式破坏,揭示出这种影响源于自由体积动力学过程对应力三轴度的敏感性。Qu 等^[97]发现金属玻璃属于缺口敏感类材料,其断裂强度具有强烈的缺口尺寸依赖性。Li 等^[98]针对金属玻璃到底是缺口强化还是弱化开展研究,发现这取决于缺口前端材料是以剪切带还是以孔洞化模式失效。Pan 等^[77]进一步利用金属玻璃圆柱试样的缺口效应,通过施加准静态压缩载荷,实现了缺口前端材料的均匀大变形,从而达到一种弛豫焓高达 3.42 kJ/mol 的极端年轻化状态。尽管该方法能够实现金属玻璃较高程度的年轻化,但是能够年轻化的样品体积局限于毫米尺度,甚至更小。

上述基于机械做功的各种年轻化方法都需要较长的时间尺度。这是因为外部载荷的施加通常处于

静态或准静态应变率范围,且材料中能够达到的应力水平也不高。较长的时间尺度间接促进了物理老化过程,使玻璃难以达到理想的年轻化程度。那么是否能够发展一种方法,通过在极短时间内施加一个很高的应力水平,从而实现金属玻璃较高程度的结构年轻化?最近,本文作者课题组^[99]证实了这种可能性。他们基于轻气炮装置的双靶板平板撞击技术(图 3a^[99])和应力波设计(图 3b^[99]),实现了一种典型锆基金属玻璃在约 365 ns 内快速年轻化到一种高焓(1.321 kJ/mol)极端无序状态。该技术的挑战性在于对金属玻璃施加应力幅值(σ_p)达几个吉帕量级的单脉冲加载 C_1 ,然后利用卸载波 R_2 实现对前靶板的瞬态自动卸载,从而避免剪切带、层裂等材料动态失效,并从时间尺度上有效抑制老化;同时,通过控制飞片撞击速度,可使前靶板金属玻璃的快速年轻化“冻结”在不同水平。该工作使实现金属玻璃结构年轻化的时间尺度提高了至少 10 个数量级,拓展了这类材料的应用领域,也加深了人们对玻璃超快动力学的认知。

2.2 热激活法

热激活法本质上是对金属玻璃施加一次或多次温度脉冲,使玻璃结构中一些潜在的弛豫事件被重新热激活,从而实现结构的无序即年轻化。该方法通常有升温-急冷和低温热循环 2 种途径。其中,升温-急冷法是将铸态玻璃固体升温至过冷液态区,随后以更快的速率冷却至玻璃态转变温度以下,从而得到弛豫焓更高的年轻态玻璃^[100]。例如,Wakeda 等^[101]基于分子动力学模拟,系统研究了 Cu-Zr 二元金属玻璃体系在升温-急冷过程中结构年轻化的必要条件,构建了升温-保温过程、二次冷却速率和年

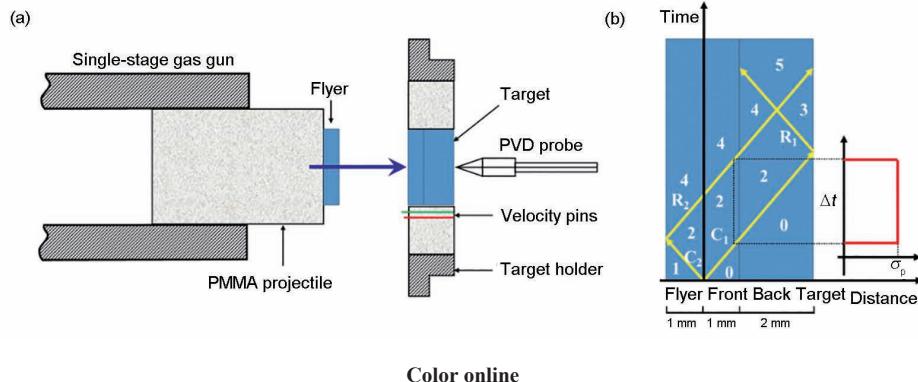


图 3 实现金属玻璃超快年轻化的双靶板平板撞击技术和应力波设计^[99]

Fig.3 Ultrafast rejuvenation of metallic glasses via a double-target plate impact technique (a) and the stress wave design (b) (PMMA—poly(methyl methacrylate), PVD—physical vapour deposition, C_1 —a forward compressive wave, C_2 —a backward compressive wave, R_1 —a release wave that is the reflection of C_1 at the free surface of the back target, R_2 —the release (unloading) wave that is the reflection of C_2 at the free surface of the flyer, Δt —the duration, σ_p —the stress amplitude)^[99]

轻化程度的关系图谱。这种热激活年轻化方法原则上可适用于包括金属玻璃在内的各种玻璃体系,但年轻化程度受到玻璃形成能力以及实验所能达到的最高冷却速率的限制。需要指出的是,对于某些特定退火的玻璃体系,即使施加一个低于 T_g 的升温,其结构也会出现暂时的年轻化,表现出背离平衡态而对高焓无序态的短暂记忆,即所谓的Kovacs记忆效应^[102]。

低温热循环法是将玻璃固体在室温和低温之间进行多次循环,通过产生非仿射的热应变实现玻璃结构的年轻化^[100,103]。Ketov等^[70]将镧基金属玻璃的块体和薄带样品在室温和液氮温度之间进行循环处理,使样品的无序程度即年轻化显著提高。结果显示,块体样品经15 cyc循环后弛豫焓达到峰值0.62 kJ/mol,而薄带样品经10 cyc循环后弛豫焓达到峰值1.1 kJ/mol。2者都较初始态的弛豫焓提高了大约50%。可以看出,该方法工艺简单,实现的年轻化程度也较高,且不易引入剪切带等非均匀损伤。但是,循环的温度区间和次数需要根据不同的材料体系或状态进行优化。

2.3 热力耦合法

顾名思义,热力耦合法是在温度与机械做功耦合作用下,使玻璃结构在力作用下发生更加有效的热激活,从而实现年轻化。该方法中最常用的是热力蠕变(thermo-mechanical creep)或高温蠕变(high-temperature creep),本质上是在室温和 T_g 温度范围内的弹性静态加载,或者也可以理解为在高温退火过程中施加一恒定的低于屈服强度的静态应力。Tong等^[75,76]发现,热力蠕变不仅能减缓金属玻璃的高温弛豫老化过程,而且能导致结构的年轻化,从而提高塑性。此外,Wang等^[104]的研究还显示,在高温退火过程中施加一定的静水压力,也可使一种镧基金属玻璃发生结构年轻化,并且能够长时间保持这种年轻态。Miyazaki等^[105]通过分子动力学模拟研究了在上述升温-急冷法过程中施加静水压力对玻璃形成以及结构年轻化的影响。他们也发现,静水压力的存在有助于玻璃形成更高程度的年轻态。需要指出的是,高压退火引起的结构弛豫老化在之前也有相关报道^[106-108]。

3 金属玻璃结构年轻化的影响因素

总结上述各种年轻化方法可以看出,影响金属玻璃结构年轻化的因素十分复杂,但大体来自3个方面:作用载荷、环境温度和材料结构/状态。这3个方面的因素通常是耦合在一起,共同决定了金属玻璃是发生结构年轻化还是走向老化。

3.1 作用载荷对年轻化的影响

作用载荷包括载荷幅值、加载时间、应力状态等因素。一般而言,在其他条件都不变的前提下,作用的载荷幅值越大,金属玻璃的结构年轻化程度越高。这点在弹性静态加载^[109]、高压扭转^[74]、热力蠕变^[76]、高压退火^[104]、冲击压缩^[99]等方法中均得到了实验证实。例如,在冲击压缩中(图4^[99]),金属玻璃的年轻化程度强烈地依赖于施加的应力波幅值,尤其是当幅值跨越材料的动态屈服强度即Hugoniot弹性极限 $HEL \approx 7.16$ GPa时,弛豫焓表现出更快的提高。但是,在静态或者准静态加载中,时间尺度较长,弛豫老化容易被激活。因此,年轻化的发生需要加载幅值超过某一临界应力。比如,Zhang等^[110]在对一种锆基金属玻璃的静态弹性加载中发现,只有当应力幅值超过屈服强度的90%时,年轻化才能发生,否则发生弛豫老化。同样,Tong等^[76]在热力蠕变实验中也发现了类似的现象。一种锆基金属玻璃在350°C的热力蠕变中,只有当加载应力超过305 MPa时才能发生结构年轻化。在上述提及的高压退火诱导年轻化过程中,施加的静水压力也需要大于某一临界值^[104]。很显然,这些临界应力都是为了克服或补偿热弛豫老化的发生,但是其背后的竞争机制目前尚不清楚。

加载时间的影响是多方面的,包括加载的应变速率效应、应力载荷的持续时间等。根据非晶塑性的本构理论^[32,111-113],高应变速率有助于金属玻璃结构无序的快速产生,从而有利于结构年轻化。这一点在准静态应变速率范围内得到了Tong等^[84]的实验证实。他们针对一种锆基金属玻璃在400°C下开展了单轴压缩实验,发现随着应变速率的提高,结构的无序度或

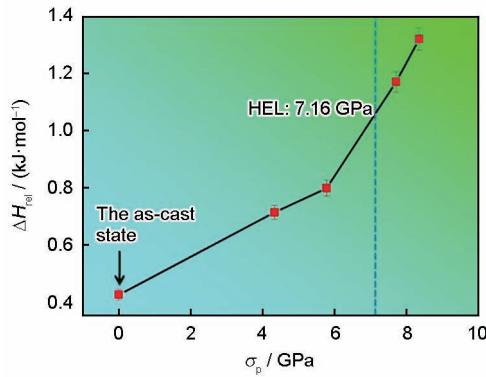


图4 在冲击压缩加载作用下,载荷幅值对一种锆基金属玻璃结构年轻化的影响^[99]

Fig.4 The effect of load amplitude on structural rejuvenation of a Zr-based metallic glass under shock compression (ΔH_{rel} —excess relaxation enthalpy, HEL—Hugoniot elastic limit)^[99]

有效无序温度逐渐增加。在高应变速率冲击压缩中,极端年轻化金属玻璃的获得^[99]也是这种年轻化正应变速率效应的体现。需要指出的是,高应变加载容易导致剪切带在金属玻璃中的形成,这反过来将导致样品整体年轻化程度的降低以及不均匀性。在载荷幅值一定的静态弹性加载中,玻璃结构的年轻化程度也与载荷的持续时间密切相关^[61,91]。如图5^[62]所示,对于2种Cu-Zr金属玻璃,其过剩弛豫焓随着加载时间延长,都表现出先缓慢增加,再急剧上升,最后达到饱和的三阶段演化过程。上述结果表明,选择一个合适的应变速率或加载时间对于金属玻璃的结构年轻化至关重要。最后需要指出,外部加载时间的影响还取决于主控年轻化的弛豫事件的内部时间尺度,2者的竞争可通过定义无量纲Deborach数表征^[51,114]。

应力状态对金属玻璃结构年轻化的影响在缺口试样的加载实验中得到了很好的体现。研究^[78,99,104,105]发现,三维压应力即静水应力的存在有利于金属玻璃的结构年轻化,并抑制剪切带的形成。事实上,冲击压缩诱导的金属玻璃极端年轻化也得益于样品的三维应力状态,尽管应变处于一维压缩状态^[99]。背后的物理机制应该源于三维复杂应力状态下球应力和偏应力对剪切转变和自由体积的动力学影响。这方面的深入研究需要将非晶塑性本构理论^[32,111~113]推广到三维应力状态^[51,115],并考虑无序结构固有的剪胀效应^[116~118]。

3.2 环境温度对年轻化的影响

在金属玻璃的各种年轻化方法中,环境温度是一个十分重要的影响因素。这是因为环境温度最终决定了玻璃结构所处的热力学状态或势能形貌,在某种程度上也决定了有哪些时空尺度弛豫事件能够发生。玻璃的老化或者年轻化本质上取决于这些弛

豫事件的热激活,或在外力驱动下的热激活。温度太高,则易于激活或加速弛豫老化,而温度太低,则可能导致激活事件冻结或数量太少,从而不利于年轻化。因此,往往存在一个合适的温度或温度区间。比如,在升温-急冷法中,年轻化的发生都要求升温超过某一临界温度^[101,105]。在低温热循环中,Ketov等^[70]发现,室温至液氮温度(77 K)是玻璃结构发生年轻化的最适合区间。当下限温度较高时,无法激活新的弛豫事件^[119]。当下限温度太低时,比如降至液氦温度4.2 K,除低频振动以外的弛豫事件都将被冻结^[120]。这2种情形都不利于年轻化的发生。需要指出的是,在热力耦合激活中^[101],年轻化的最优温度或区间还受到作用载荷的影响。比如,Küchemann和Maaß^[121]对一种锆基金属玻璃施加低应力幅值的动态循环载荷,在177 K温度附近激发出所谓的 γ 弛豫事件,从而使金属玻璃达到了弛豫焓高达5.1 kJ/mol的极端年轻化状态。

3.3 材料结构对年轻化的影响

除上述外部影响因素外,金属玻璃的结构年轻化还强烈依赖于玻璃自身的初始结构或状态。初始结构意味着金属玻璃在年轻化前所处的势能形貌:能量或焓的水平、局部极小点的数目和分布等。类似于温度,这也决定了所有潜在的弛豫事件。这些事件的热激活或在外力驱动下的热激活最终决定了玻璃的老化或者年轻化^[59,85]。影响玻璃初始结构最重要的因素之一是在玻璃态转变、形成过程中的熔体冷却速率。一般而言,高冷却速率形成的玻璃由于更多地继承了上游熔体的结构,因此无序或年轻化程度较高;反之,则越接近平衡晶体态,表现出弛豫老化。此外,初始结构的不同还体现在构成金属玻璃的元素组分上。可以想象,老化程度较高的玻璃往往能够表现出更加明显的年轻化,而本身处于较高年轻化初始结构,进一步年轻化的空间有限。如图5^[62]所示的2种Cu-Zr金属玻璃中,Cu₅₀Zr₅₀体系的初始弛豫焓较低,但在静态弹性加载中表现出更大幅度的年轻化,而初始处于较高年轻态的Cu₅₀Zr₅₀进一步年轻化的幅度不大。类似的现象也出现在Song等^[122]和Luo等^[123]在对金属玻璃Kovacs记忆效应的研究中。他们发现,仅当金属玻璃进入深度弛豫的老化状态时,才有可能在热激活作用下表现出弛豫焓或Boson峰增强的短暂年轻化,否则,表现出单调的老化过程。可以看出,材料结构作为金属玻璃年轻化的内在因素,可能起着至关重要的决定性作用,比如,决定了年轻化所能达到的上限。对这方面的深入研究,有助于理解金属玻璃年轻化的结构起源。

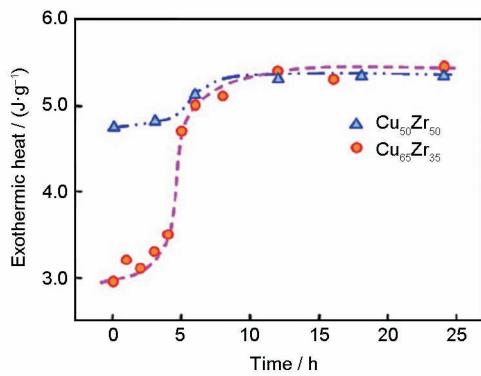


图5 2种Cu-Zr金属玻璃在弹性静态压缩加载情况下
加载时间对年轻化的影响^[62]

Fig.5 Influence of loading time on rejuvenation of two Cu-Zr metallic glasses under elastostatic compression^[62]

4 结构年轻化对金属玻璃力学行为的影响

基于上述年轻化方法及其影响因素的探索,已经初步实现了对一些金属玻璃体系室温下塑性变形能力的有效调控。比如,通过室温弹性静态压缩,一些宏观脆性金属玻璃体系(包括二元NiNb体系^[124]、二元CuZr体系^[62,63,109]和四元锆基体系^[110])的塑性得到了较大提高,而强度没有明显降低(图6a^[124])。类似的塑性改善也可以通过热力学蠕变实现(图6b^[75])。此外,通过室温和液氮温度之间的热循环处理,Ketov等^[70]使一种四元锆基金属玻璃在不损失强度的前提下塑性应变从4.9%增至7.6%。Guo等^[125]通过计算分析认为,材料宏观塑性变形能力的提高是由于热循环处理使剪切转变事件尺寸变大,从而有利于产生多重剪切带贡献宏观塑性。最近,Pan

等^[78]基于带缺口样品的准静态压缩,通过年轻化处理不仅显著改善了一种锆基金属玻璃的宏观塑性,并使其在塑性变形过程中表现出应变硬化行为。他们将这种应变硬化归因于高度年轻化的金属玻璃在后续加载过程中能量或焓的逐渐释放。这些工作表明,结构年轻化的确是一种调控金属玻璃塑性的有效途径。但是,这种调控目前还缺乏可靠的理论或机制指导,金属玻璃结构年轻化与宏观塑性变形之间的内在关联亟需深入探究。

结构年轻化还会影响金属玻璃的模量、强度、硬度等其他力学性能。例如,Ke等^[126]和Lee等^[109]都发现,基于弹性静态压缩得到的年轻态金属玻璃,其弹性模量会随压缩时间延长或压缩载荷幅值增加,即随着年轻化程度提高而减小(图7a^[126])。此外,金属

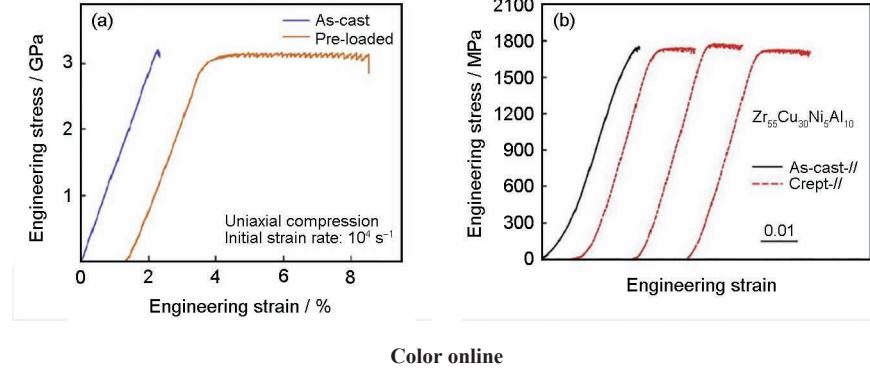


图6 基于年轻化方法的金属玻璃塑性调控^[75,124]

Fig.6 Plasticity modification of metallic glasses based on rejuvenation methods
(a) elastostatic compression^[124] (b) thermo-mechanical creep^[75]

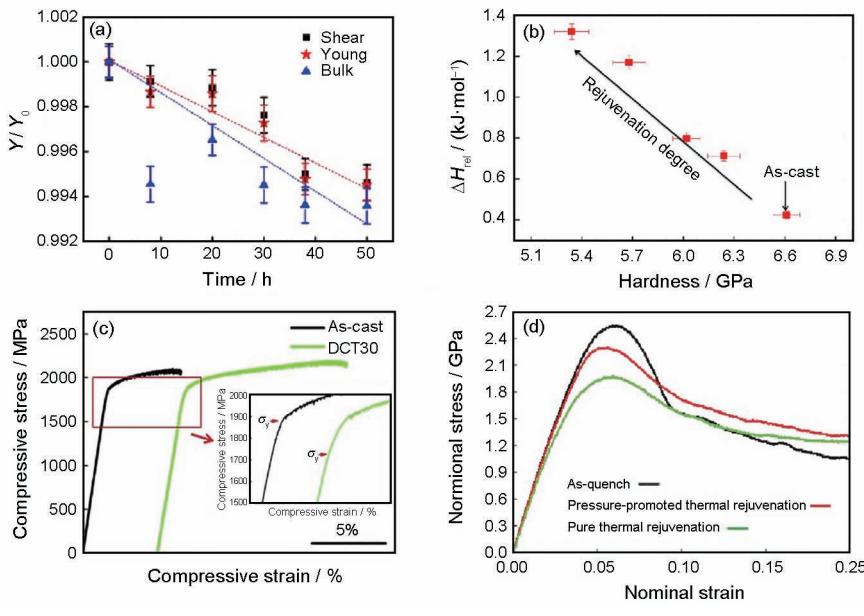


图7 年轻化对金属玻璃弹性模量、硬度、初始屈服强度和塑性变形的影响^[99,105,125,126]

Fig.7 Effects of the rejuvenation on relative elastic modulus (Y / Y_0) (a)^[126], hardness (b)^[99], initial yield pressure (c)^[125], and plastic deformation (d)^[105] of metallic glasses

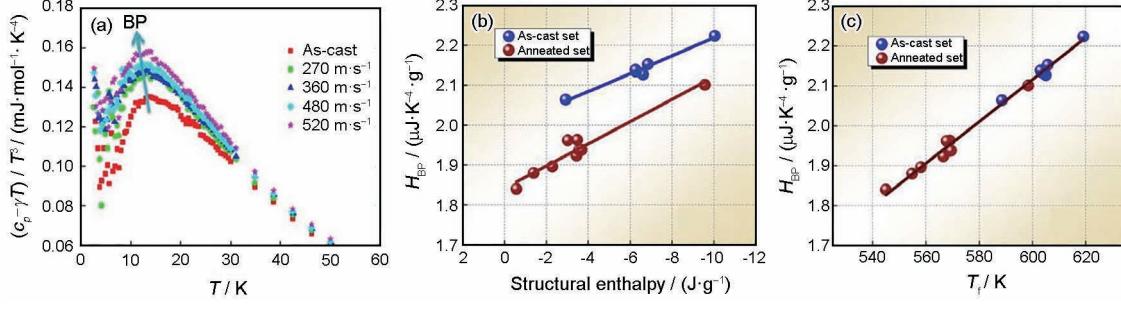
玻璃的硬度也表现出随着年轻化程度的提高而减小的行为^[77]。比如,在冲击压缩年轻化过程中^[99],一种锆基金属玻璃的弛豫焓提高了212%,但材料硬度降低了约20% (图7b^[99])。在低温热循环过程中^[125],年轻态的金属玻璃除了硬度降低外,其初始屈服强度也相应减小了约9% (图7c^[125])。在热力耦合的年轻化中,金属玻璃塑性改善的同时,其强度往往能够得到较大幅度的保持。例如,Miyazaki等^[105]的模拟结果显示,与无静水压力的升温-急冷情形相比,有压力辅助的年轻化不仅提高了金属玻璃的塑性,而且其屈服强度也有所提高(图7d^[105])。类似的行为在高压退火得到年轻态金属玻璃中^[104]也同样被观察到。综上可以看出,结构年轻化方法有可能实现对金属玻璃综合力学性能的改善,而不仅仅是塑性的提高。但是,如何实现还需要深入研究。

5 金属玻璃结构年轻化的物理机制

对金属玻璃结构年轻化物理机制的认知是有效调控年轻化程度进而改善其力学性能的基础。目前,这方面的认知主要从热力学、动力学和拓扑结构3个方面入手。在热力学上,目前普遍采用过剩弛豫焓的大小反映年轻化前后体系内自由体积总含量的变化,得到平均场意义上原子尺度的结构无序程度。此外,研究^[74,99]发现,金属玻璃的结构年轻化程度与其低温比热的Boson峰强度呈正相关性。如图8a^[99]所示,在一种锆基金属玻璃的冲击压缩中,随着年轻化程度提高,低温比热Boson峰逐渐增强,同时向低温端移动。由于Boson峰与玻璃的纳米尺度弹性或结构非均匀密切相关^[25,26,127~129],这意味着金属玻璃的年轻化不能仅仅理解为原子尺度自由体积的增加,可能涉及中程甚至长程更大尺度的结构运动。这一点在Zhou等^[74]对金属玻璃高压扭转的年轻化

研究中也得到证实。他们发现Boson峰高度与过剩弛豫焓的确不存在一一对应关系(图8b^[74]),而与有效无序温度呈一一对应的线性正相关(图8c^[74])。这里,有效无序温度不仅考虑了玻璃态转变前的过剩弛豫焓信息,还包含了焓在玻璃态转变中的过冲现象,后者涉及大尺度的结构弛豫过程。

前文提到,金属玻璃的结构年轻化本质上是在外部激励下各类弛豫事件的重新激活过程。比如,在低温循环过程中,Das等^[103]采用同步辐射X射线光子关联谱分析了一种锆基金属玻璃的块体和薄带样品的结构动力学过程。他们仅在发生年轻化的薄带样品中探测到了一系列快弛豫过程,表现为在很小的时间尺度内,瞬时结构参数 $g_{2,\text{plat}}$ 发生较大变化。他们认为,这些快弛豫过程可能具有 β 弛豫特征,其动力学的非均匀性最终贡献了薄带样品的年轻化。Küchermann和Maaß^[121]在低温冷却过程中发现在 $0.2T_g \sim 0.3T_g$ 附近存在一种比 α 和 β 弛豫能量更低、尺度更小的 γ 弛豫(图9a^[121])。他们推测,正是这种 γ 弛豫导致了上述提到的低温热循环^[70]引起的玻璃年轻化。Luo等^[130]和Qiao等^[131]通过实验分别发现,对低于玻璃态转变温度的金属玻璃施加热力耦合作用,一方面能够使冻结的 α 弛豫重新激活;另一方面能够改变 β 弛豫的时间尺度和热力学势垒。由于玻璃态弛豫极为缓慢,局部内应力释放导致的类弹道运动与随后缓慢的原子重排不再耦合,从而表现出一种应力驱动的快弛豫事件(图9b^[130])。最近,Yuan等^[132]通过高频超声振动实现了一种锆基金属玻璃的结构年轻化。基于Maxwell-Voigt模型,他们观察到弛豫时间谱表现出快慢2个独立的弛豫峰,其强度和特征时间都随着年轻化逐渐增加。可以看出,依赖于内外因素,贡献于结构年轻化的弛豫事件可能发生在不同的时空尺度。这些弛豫事件对于物理



Color online

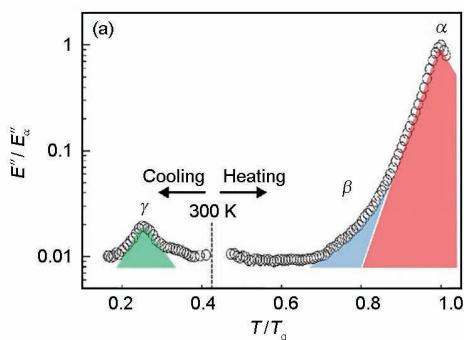
图8 铸态及年轻态锆基金属玻璃的Boson峰^[99], 及Boson峰高度与过剩弛豫焓和有效无序温度的关系^[74]

Fig.8 Boson peaks of the as-cast and rejuvenated Zr-based metallic glasses (a)^[99], and the correlation between Boson peak height (H_{BP}) and structural enthalpy (b) and fictive temperature (c) (BP—Boson peak, c_p —specific heat capacity, γ —Sommerfeld coefficient, T —temperature, T_f —fictive temperature)^[74]

老化和结构年轻化的贡献应该是不一样的,否则玻璃的年轻化就不可能实现。但是,哪种或哪些弛豫模式更有利于结构年轻化还有待深入研究。

在金属玻璃年轻化的拓扑结构方面,同步辐射X射线衍射和光子关联谱、高分辨透射电子显微镜(high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)等是常用的研究手段。利用这些手段可对年轻化前后玻璃整体平均和局部的拓扑结构进行分析^[84,124]。Das等^[103]通过同步辐射X射线光子关联谱分析,发现随温度循环金属玻璃表现出弛豫时间分布逐渐均匀化。这种结构均匀化在Yuan等^[132]的高频超声振动实验中同样被观察到。Huang等^[133]通过同步辐射X射线纳米计算机断层扫描,直接观测到变形后的年轻态金属玻璃密度分布均匀化并伴随弹性异质点的增多。Ross等^[134]基于原子力超声显微镜分析,发现应力驱动的纳米尺度弹性涨落导致了

金属玻璃的结构年轻化。Tong等^[76,84]通过对同步辐射X射线衍射图谱进行实空间变换分析,得到了与平均结构相关的各向同性径向分布函数(radial distribution function, RDF) $g_0^0(r)$ 以及与局部重排相关的各向异性径向分布函数 $g_2^0(r)$ 。对比年轻化前后 $g_0^0(r)$ 第一峰位置,他们发现金属玻璃结构年轻化总是伴随着原子平均间距的增大,从而对应体系内过剩自由体积的产生。通过对 $g_2^0(r)$ 分析,他们发现在变形过程中由于局部拓扑结构改变导致的滞弹性应变^[135]是玻璃发生年轻化的原因,其中包含从原子到纳米尺度团簇的十分复杂的结构重排^[72]。最近,Ding等^[99]采用HRTEM对经冲击压缩处于不同年轻化水平的金属玻璃样品进行选区电子衍射(selected-area electron diffraction, SAED)及其RDF分析,同样发现结构年轻化伴随着从原子到纳米尺度的复杂结构无序过程(图10)。结合低温比热Boson峰分析,



Color online

图9 金属玻璃结构年轻化的弛豫动力学行为:0.15 T_g 到 T_g 范围一种锆基金属玻璃的弛豫谱^[121],及金属玻璃动力学弛豫模式的Arrhenius图^[130]

Fig.9 Relaxation dynamical behaviors of structural rejuvenation of metallic glasses (E'' —the loss modulus, E''_α —the loss modulus of α -peak, Γ —relaxation rate)

(a) relaxation spectrum for a Zr-based bulk metallic glass between $0.15T_g$ and T_g ^[121]

(b) schematic Arrhenius diagram concerning dynamical behaviors of metallic glasses^[130]

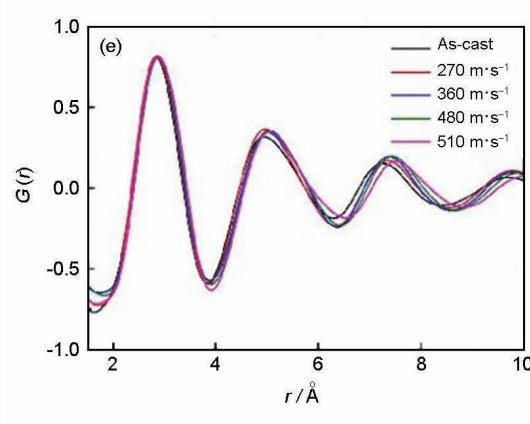
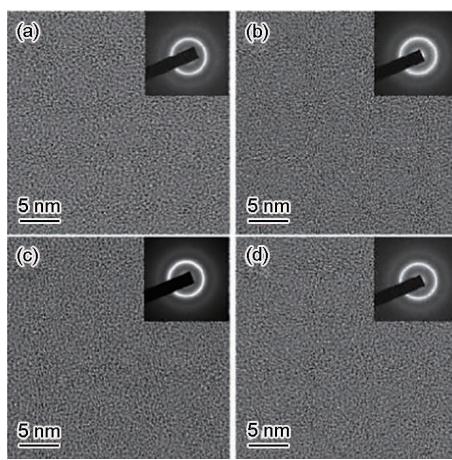
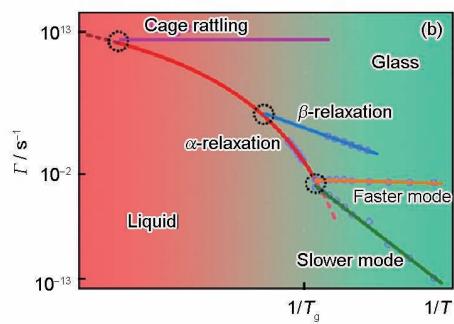


图10 一种锆基金属玻璃年轻态结构的高分辨透射电子显微镜观测和选区电子衍射花样,以及径向分布函数^[99]

Fig.10 Structural characterization of the rejuvenated structures of a Zr-based metallic glass, including HRTEM observations and SAED patterns (insets) (a-d) and radial distribution functions $G(r)$ (r —radius) (e)^[99]

他们揭示出金属玻璃的结构年轻化源于纳米尺度团簇以“剪切转变”模式诱导的自由体积产生。

6 总结与展望

对结构年轻化的研究工作,为深入理解金属玻璃的无序结构、热力学和动力学打开了一扇新的窗口,也为改善金属玻璃的塑性提供了一条有效途径。因此,这方面的研究近年来得到了越来越多的关注。基于这些研究,可以得到一些初步共识。

(1) 与物理老化的自发激活不同,金属玻璃的年轻化必须有外部能量的输入。针对各类金属玻璃体系,目前已经发展了一系列基于机械做功、热激活以及热力耦合激活的有效的结构年轻化方法。

(2) 影响金属玻璃结构年轻化的因素十分复杂,大致可分为内外2类。前者是指年轻化前金属玻璃所处的初始结构或热力学和动力学状态;后者包括作用载荷的幅值、时间和应力状态以及环境温度等。这些内外因素共同决定了金属玻璃结构年轻化的快慢、水平和空间分布。

(3) 结构年轻化的确能够提高一些金属玻璃体系的宏观塑性变形能力,抑制单一主控剪切带的形成。与此同时,金属玻璃的屈服强度、硬度、弹性模量等其他力学性能也会随着年轻化程度而改变。

(4) 金属玻璃的结构年轻化不能简单理解为物理老化的反过程,其物理机制不仅仅表现为原子尺度自由体积的产生或热焓的提高,而且涉及中程,甚至长程空间尺度的结构运动。依赖于内外因素,贡献金属玻璃结构年轻化的动力学弛豫事件可以发生在不同的时空尺度,一般而言,与物理老化的动力学过程不一致。

尽管存在上述共识,但迄今为止,有关金属玻璃结构年轻化的大部分工作还处于试探性的起步阶段,一些关键性的问题还未得到很好解决。本文最后仅列举其中几个亟需解决的问题。

(1) 金属玻璃结构年轻化与内外影响因素之间的定量关系。如何在温度、应力/应变、时间和结构4个维度上,构筑金属玻璃结构年轻化与物理老化的竞争图谱?

(2) 金属玻璃结构年轻化与其宏观塑性变形以及其他力学性能之间的内在关联。如何实现基于结构年轻化的金属玻璃综合力学性能调控?

(3) 金属玻璃结构年轻化的结构起源、热力学机制和动力学精细图像。如何提出一个既具有物理内涵又易于测量的参量,对金属玻璃结构年轻化进行

有效的定量表征?

(4) 金属玻璃结构年轻化是否存在上限?如存在,这个上限由什么决定,如何实现?

(5) 金属玻璃结构年轻化与记忆效应是什么关系?是否有可能基于结构年轻化设计实现玻璃结构的长时间深度记忆?

参 考 文 献

- [1] Bernal J D. Geometry of the structure of monatomic liquids [J]. Nature, 1960, 185: 68
- [2] Luo W K, Sheng H W, Alamgir F M, et al. Icosahedral short-range order in amorphous alloys [J]. Phys. Rev. Lett., 2004, 92: 145502
- [3] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses [J]. Nature, 2006, 439: 419
- [4] Ma D, Stoica A D, Wang X L. Power-law scaling and fractal nature of medium-range order in metallic glasses [J]. Nat. Mater., 2009, 8: 30
- [5] Hirata A, Guan P F, Fujita T, et al. Direct observation of local atomic order in a metallic glass [J]. Nat. Mater., 2011, 10: 28
- [6] Klement W, Willens R H, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys [J]. Nature, 1960, 187: 869
- [7] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Al-La-Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region [J]. Mater. Trans., 1989, 30: 965
- [8] Inoue A, Zhang T, Nishiyama N, et al. Preparation of 16 mm diameter rod of amorphous Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} alloy [J]. Mater. Trans., JIM, 1993, 34: 1234
- [9] Peker A, Johnson W L. A highly processable metallic glass: Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5} [J]. Appl. Phys. Lett., 1993, 63: 2342
- [10] Ma H, Shi L L, Xu J, et al. Discovering inch-diameter metallic glasses in three-dimensional composition space [J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 87: 181915
- [11] Yao K F, Ruan F, Yang Y Q, et al. Superductile bulk metallic glass [J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 122106
- [12] Jiang M Q, Duan G H, Dai L H. Metallic glass nanofilms [J]. J. Non-Cryst. Solids, 2011, 357: 1621
- [13] Wu Y, Zhou D Q, Song W L, et al. Ductilizing bulk metallic glass composite by tailoring stacking fault energy [J]. Phys. Rev. Lett., 2012, 109: 245506
- [14] Luo P, Cao C R, Zhu F, et al. Ultrastable metallic glasses formed on cold substrates [J]. Nat. Commun., 2018, 9: 1389
- [15] Li M X, Zhao S F, Lu Z, et al. High-temperature bulk metallic glasses developed by combinatorial methods [J]. Nature, 2019, 569: 99
- [16] Song X, Xiao K L, Wu X Q, et al. Nanoparticles produced by nanosecond pulse laser ablation of a metallic glass in water [J]. J. Non-Cryst. Solids, 2019, 517: 119
- [17] Dyre J C. Heirs of liquid treasures [J]. Nat. Mater., 2004, 3: 749
- [18] Sun X, Mo G, Zhao L Z, et al. Characterization of nanoscale structural heterogeneity in an amorphous alloy by synchrotron small angle X-ray scattering [J]. Acta Phys. Sin., 2017, 66: 176109
(孙星, 默广, 赵林志等. 小角X射线散射表征非晶合金纳米尺

- 度结构非均匀 [J]. 物理学报, 2017, 66: 176109)
- [19] Wei D, Yang J, Jiang M Q, et al. Assessing the utility of structure in amorphous materials [J]. *J. Chem. Phys.*, 2019, 150: 114502
- [20] Wei D, Yang J, Jiang M Q, et al. Revisiting the structure-property relationship of metallic glasses: Common spatial correlation revealed as a hidden rule [J]. *Phys. Rev.*, 2019, 99B: 014115
- [21] Wang Y J, Wei D, Han D, et al. Does structure determine property in amorphous solids? [J]. *Chin. J. Theor. Appl. Mech.*, 2020, 52: 303
(王云江, 魏丹, 韩懂等. 非晶态固体的结构可以决定性能吗? [J]. 力学学报, 2020, 52: 303)
- [22] Peng H L, Li M Z, Wang W H. Structural signature of plastic deformation in metallic glasses [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106: 135503
- [23] Liu Y H, Wang D, Nakajima K, et al. Characterization of nanoscale mechanical heterogeneity in a metallic glass by dynamic force microscopy [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106: 125504
- [24] Hu Y C, Li F X, Li M Z, et al. Five-fold symmetry as indicator of dynamic arrest in metallic glass-forming liquids [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 8310
- [25] Jiang M Q, Peterlechner M, Wang Y J, et al. Universal structural softening in metallic glasses indicated by boson heat capacity peak [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, 111: 261901
- [26] Yang J, Wang Y J, Ma E, et al. Structural parameter of orientational order to predict the boson vibrational anomaly in glasses [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2019, 122: 015501
- [27] Han D, Wei D, Yang J, et al. Atomistic structural mechanism for the glass transition: Entropic contribution [J]. *Phys. Rev.*, 2020, 101B: 014113
- [28] Jiang M Q, Dai L H. Intrinsic correlation between fragility and bulk modulus in metallic glasses [J]. *Phys. Rev.*, 2007, 76B: 054204
- [29] Jang D C, Greer J R. Transition from a strong-yet-brittle to a stronger-and-ductile state by size reduction of metallic glasses [J]. *Nat. Mater.*, 2010, 9: 215
- [30] Trexler M M, Thadhani N N. Mechanical properties of bulk metallic glasses [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2010, 55: 759
- [31] Tian L, Cheng Y Q, Shan Z W, et al. Approaching the ideal elastic limit of metallic glasses [J]. *Nat. Commun.*, 2012, 3: 609
- [32] Jiang M Q, Wilde G, Dai L H. Origin of stress overshoot in amorphous solids [J]. *Mech. Mater.*, 2015, 81: 72
- [33] Jiang M Q, Wei Y P, Wilde G, et al. Explosive boiling of a metallic glass superheated by nanosecond pulse laser ablation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 106: 021904
- [34] Zhao Y C, Sun H, Li C L, et al. High temperature deformation behavior of high strength and toughness Ti-Ni base bulk metallic glass composites [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2018, 54: 1818
(赵燕春, 孙浩, 李春玲等. 高强韧Ti-Ni基块体金属玻璃复合材料高温变形行为 [J]. 金属学报, 2018, 54: 1818)
- [35] Jin C R, Yang S Y, Deng X Y, et al. Effect of nano-crystallization on dynamic compressive property of Zr-based amorphous alloy [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2019, 55: 1561
(金辰日, 杨素媛, 邓学元等. 纳米晶化对锆基非晶合金动态压缩性能的影响 [J]. 金属学报, 2019, 55: 1561)
- [36] Yang J, Duan J, Wang Y J, et al. Complexity of plastic instability in amorphous solids: Insights from spatiotemporal evolution of vibrational modes [J]. *Eur. Phys. J.*, 2020, 43E: 56
- [37] Conner R D, Dandliker R B, Scruggs V, et al. Dynamic deformation behavior of tungsten-fiber/metallic-glass matrix composites [J]. *Int. J. Impact Eng.*, 2000, 24: 435
- [38] Grinberg A, Baur H, Bochsler P, et al. Solar wind neon from genesis: Implications for the lunar noble gas record [J]. *Science*, 2006, 314: 1133
- [39] Schroers J, Kumar G, Hodges T M, et al. Bulk metallic glasses for biomedical applications [J]. *JOM*, 2009, 61(9): 21
- [40] Huang X, Ling Z, Liu Z D, et al. Amorphous alloy reinforced Whipple shield structure [J]. *Int. J. Impact Eng.*, 2012, 42: 1
- [41] Hofmann D C, Hamill L, Christiansen E, et al. Hypervelocity impact testing of a metallic glass-stuffed Whipple shield [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2015, 17: 1313
- [42] Jiang M Q, Huang B M, Jiang Z J, et al. Joining of bulk metallic glass to brass by thick-walled cylinder explosion [J]. *Scr. Mater.*, 2015, 97: 17
- [43] Yan W, Richard I, Kurtuldu G, et al. Structured nanoscale metallic glass fibres with extreme aspect ratios [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2020, 15: 875
- [44] Yu B S, Sun Y H, Bai H Y, et al. Highly energetic and flammable metallic glasses [J]. *Sci. China Phys. Mech. Astron.*, 2020, 63: 276112
- [45] Liu Y H, Wang G, Pan M X, et al. Deformation behaviors and mechanism of Ni-Co-Nb-Ta bulk metallic glasses with high strength and plasticity [J]. *J. Mater. Res.*, 2007, 22: 869
- [46] Wang W H. Bulk metallic glasses with functional physical properties [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21: 4524
- [47] Wang W H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2012, 57: 487
- [48] Liang X B, Fan J W, Zhang Z B, et al. Microstructure and corrosion properties of aluminum base amorphous and nanocrystalline composite coating [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2018, 54: 1193
(梁秀兵, 范建文, 张志彬等. 铝基非晶纳米晶复合涂层显微组织与腐蚀性能研究 [J]. 金属学报, 2018, 54: 1193)
- [49] Zhao Y C, Mao X J, Li W S, et al. Microstructure and corrosion behavior of Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C amorphous steel [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2020, 56: 715
(赵燕春, 毛雪晶, 李文生等. Fe-15Mn-5Si-14Cr-0.2C非晶钢微观组织与腐蚀行为 [J]. 金属学报, 2020, 56: 715)
- [50] Jiang M Q, Jiang F, Keryvin V, et al. Relation between ideal and real strengths of metallic glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2012, 358: 3119
- [51] Jiang M Q, Dai L H. On the origin of shear banding instability in metallic glasses [J]. *J. Mech. Phys. Solids*, 2009, 57: 1267
- [52] Jiang M Q, Wang W H, Dai L H. Prediction of shear-band thickness in metallic glasses [J]. *Scr. Mater.*, 2009, 60: 1004
- [53] Jiang M Q, Dai L H. Shear-band toughness of bulk metallic glasses [J]. *Acta Mater.*, 2011, 59: 4525
- [54] Greer A L, Cheng Y Q, Ma E. Shear bands in metallic glasses [J].

- Mater. Sci. Eng., 2013, R74: 71
- [55] Jiang M Q, Ling Z, Meng J X, et al. Energy dissipation in fracture of bulk metallic glasses via inherent competition between local softening and quasi-cleavage [J]. Philos. Mag., 2008, 88: 407
- [56] Jiang M Q, Meng J X, Kerywin V, et al. Crack branching instability and directional stability in dynamic fracture of a tough bulk metallic glass [J]. Intermetallics, 2011, 19: 1775
- [57] Jiang M Q, Dai L H. The “tension transformation zone” model of amorphous alloys [J]. Chin. Sci. Bull., 2017, 62: 2346
- [58] Amir A, Oreg Y, Imry Y. On relaxations and aging of various glasses [J]. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2012, 109: 1850
- [59] Gallino I, Busch R. Relaxation pathways in metallic glasses [J]. JOM, 2017, 69: 2171
- [60] Ruta B, Pineda E, Evenson Z. Relaxation processes and physical aging in metallic glasses [J]. J. Phys.: Condens. Matter, 2017, 29: 503002
- [61] Lee S C, Lee C M, Lee J C, et al. Structural disordering process of an amorphous alloy driven by the elastostatic compression at room temperature [J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 92: 151906
- [62] Park K W, Lee C M, Wakeda M, et al. Elastostatically induced structural disordering in amorphous alloys [J]. Acta Mater., 2008, 56: 5440
- [63] Park K W, Lee C M, Lee M R, et al. Paradoxical phenomena between the homogeneous and inhomogeneous deformations of metallic glasses [J]. Appl. Phys. Lett., 2009, 94: 021907
- [64] Zhang Y, Wang W H, Greer A L. Making metallic glasses plastic by control of residual stress [J]. Nat. Mater., 2006, 5: 857
- [65] Concstell A, Méar F O, Suriñach S, et al. Structural relaxation and rejuvenation in a metallic glass induced by shot-peening [J]. Philos. Mag. Lett., 2009, 89: 831
- [66] González S, Fornell J, Pellicer E, et al. Influence of the shot-peening intensity on the structure and near-surface mechanical properties of $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{38}Pd_{12}$ bulk metallic glass [J]. Appl. Phys. Lett., 2013, 103: 211907
- [67] Lee M H, Lee K S, Das J, et al. Improved plasticity of bulk metallic glasses upon cold rolling [J]. Scr. Mater., 2010, 62: 678
- [68] Haruyama O, Kisara K, Yamashita A, et al. Characterization of free volume in cold-rolled $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ bulk metallic glasses [J]. Acta Mater., 2013, 61: 3224
- [69] Xu Y L, Shi B, Ma Z K, et al. Evolution of shear bands, free volume, and structure in room temperature rolled $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ bulk metallic glass [J]. Mater. Sci. Eng., 2015, A623: 145
- [70] Ketov S V, Sun Y H, Nachum S, et al. Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain [J]. Nature, 2015, 524: 200
- [71] Xiao H B, Wang X D, Zhang P, et al. Contribution of cryogenic thermal cycling to the atomic dynamics in a La-based bulk metallic glass with different initial states [J]. J. Appl. Phys., 2020, 127: 205104
- [72] Dmowski W, Yokoyama Y, Chuang A, et al. Structural rejuvenation in a bulk metallic glass induced by severe plastic deformation [J]. Acta Mater., 2010, 58: 429
- [73] Meng F Q, Tsuchiya K, Seiichiro II, et al. Reversible transition of deformation mode by structural rejuvenation and relaxation in bulk metallic glass [J]. Appl. Phys. Lett., 2012, 101: 121914
- [74] Zhou H B, Hubek R, Peterlechner M, et al. Two-stage rejuvenation and the correlation between rejuvenation behavior and the boson heat capacity peak of a bulk metallic glass [J]. Acta Mater., 2019, 179: 308
- [75] Tong Y, Dmowski W, Yokoyama Y, et al. Recovering compressive plasticity of bulk metallic glasses by high-temperature creep [J]. Scr. Mater., 2013, 69: 570
- [76] Tong Y, Dmowski W, Bei H, et al. Mechanical rejuvenation in bulk metallic glass induced by thermo-mechanical creep [J]. Acta Mater., 2018, 148: 384
- [77] Pan J, Wang Y X, Guo Q, et al. Extreme rejuvenation and softening in a bulk metallic glass [J]. Nat. Commun., 2018, 9: 560
- [78] Pan J, Ivanov Y P, Zhou W H, et al. Strain-hardening and suppression of shear-banding in rejuvenated bulk metallic glass [J]. Nature, 2020, 578: 559
- [79] Turnbull D. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets [J]. J. Chem. Phys., 1952, 20: 411
- [80] Turnbull D, Cohen M H. Free-volume model of the amorphous phase: Glass transition [J]. J. Chem. Phys., 1961, 34: 120
- [81] Debenedetti P G, Stillinger F H. Supercooled liquids and the glass transition [J]. Nature, 2001, 410: 259
- [82] Kauzmann W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures [J]. Chem. Rev., 1948, 43: 219
- [83] Harmon J S, Demetriou M D, Johnson W L, et al. Deformation of glass forming metallic liquids: Configurational changes and their relation to elastic softening [J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 131912
- [84] Tong Y, Iwashita T, Dmowski W, et al. Structural rejuvenation in bulk metallic glasses [J]. Acta Mater., 2015, 86: 240
- [85] Sun Y H, Concstell A, Greer A L. Thermomechanical processing of metallic glasses: Extending the range of the glassy state [J]. Nat. Rev. Mater., 2016, 1: 16039
- [86] Bouchaud J P, Dupuis V, Hammann J, et al. Separation of time and length scales in spin glasses: Temperature as a microscope [J]. Phys. Rev., 2001, 65B: 024439
- [87] Wolynes P G. Spatiotemporal structures in aging and rejuvenating glasses [J]. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2009, 106: 1353
- [88] Méar F O, Lenk B, Zhang Y, et al. Structural relaxation in a heavily cold-worked metallic glass [J]. Scr. Mater., 2008, 59: 1243
- [89] Battezzati L, Riontino G, Baricco M, et al. A DSC study of structural relaxation in metallic glasses prepared with different quenching rates [J]. J. Non-Cryst. Solids, 1984, 61–62: 877
- [90] Lee J C. Calorimetric study of β -relaxation in an amorphous alloy: An experimental technique for measuring the activation energy for shear transformation [J]. Intermetallics, 2014, 44: 116
- [91] Park K W, Lee C M, Wakeda M, et al. Homogeneous deformation of bulk amorphous alloys during elastostatic compression and its packing density dependence [J]. Scr. Mater., 2008, 59: 710
- [92] Louzguine-Luzgin D V, Zadorozhnyy V Y, Ketov S V, et al. On room-temperature quasi-elastic mechanical behaviour of bulk metallic glasses [J]. Acta Mater., 2017, 129: 343
- [93] Cao Q P, Li J F, Zhou Y H, et al. Free-volume evolution and its temperature dependence during rolling of $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ bulk metal-

- lic glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87: 101901
- [94] Cao Q P, Li J F, Zhou Y H, et al. Mechanically driven phase separation and corresponding microhardness change in Cu₆₀Zr₂₀Ti₂₀ bulk metallic glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86: 081913
- [95] Ebner C, Escher B, Gammer C, et al. Structural and mechanical characterization of heterogeneities in a CuZr-based bulk metallic glass processed by high pressure torsion [J]. *Acta Mater.*, 2018, 160: 147
- [96] Flores K M, Dauskardt R H. Mean stress effects on flow localization and failure in a bulk metallic glass [J]. *Acta Mater.*, 2001, 49: 2527
- [97] Qu R T, Calin M, Eckert J, et al. Metallic glasses: Notch-insensitive materials [J]. *Scri. Mater.*, 2012, 66: 733
- [98] Li W D, Bei H B, Gao Y F. Effects of geometric factors and shear band patterns on notch sensitivity in bulk metallic glasses [J]. *Intermetallics*, 2016, 79: 12
- [99] Ding G, Li C, Zaccione A, et al. Ultrafast extreme rejuvenation of metallic glasses by shock compression [J]. *Sci. Adv.*, 2019, 5: eaaw6249
- [100] Saida J, Yamada R, Wakeda M, et al. Thermal rejuvenation in metallic glasses [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2017, 18: 152
- [101] Wakeda M, Saida J, Li J, et al. Controlled rejuvenation of amorphous metals with thermal processing [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5: 10545
- [102] Kovacs A J. Transition vitreuse dans les polymères amorphes. Etude phénoménologique [J]. *Adv. Polym. Sci.*, 1963, 3: 394
- [103] Das A, Dufresne E M, Maaß R. Structural dynamics and rejuvenation during cryogenic cycling in a Zr-based metallic glass [J]. *Acta Mater.*, 2020, 196: 723
- [104] Wang C, Yang Z Z, Ma T, et al. High stored energy of metallic glasses induced by high pressure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, 110: 111901
- [105] Miyazaki N, Wakeda M, Wang Y J, et al. Prediction of pressure-promoted thermal rejuvenation in metallic glasses [J]. *npj Comput. Mater.*, 2016, 2: 16013
- [106] Yokoyama Y, Yamasaki T, Liaw P K, et al. Study of the structural relaxation-induced embrittlement of hypoeutectic Zr–Cu–Al ternary bulk glassy alloys [J]. *Acta Mater.*, 2008, 56: 6097
- [107] Wu T W, Spaepen F. The relation between embrittlement and structural relaxation of an amorphous metal [J]. *Philos. Mag.*, 1990, 61B: 739
- [108] Jin H J, Gu X J, Wen P, et al. Pressure effect on the structural relaxation and glass transition in metallic glasses [J]. *Acta Mater.*, 2003, 51: 6219
- [109] Lee S J, Yoo B G, Jang J I, et al. Irreversible structural change induced by elastostatic stress imposed on an amorphous alloy and its influence on the mechanical properties [J]. *Met. Mater. Int.*, 2008, 14: 9
- [110] Zhang M, Wang Y M, Li F X, et al. Mechanical relaxation-to-rejuvenation transition in a Zr-based bulk metallic glass [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7: 625
- [111] Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses [J]. *Acta Metall. Mater.*, 1977, 25: 407
- [112] Argon A S. Plastic deformation in metallic glasses [J]. *Acta Metall.*, 1979, 27: 47
- [113] Langer J S. Dynamics of shear-transformation zones in amorphous plasticity: Formulation in terms of an effective disorder temperature [J]. *Phys. Rev.*, 2004, 70E: 041502
- [114] Jiang M Q, Jiang S Y, Ling Z, et al. Smaller Deborah number inducing more serrated plastic flow of metallic glass [J]. *Comp. Mater. Sci.*, 2009, 46: 767
- [115] Gao Y F. An implicit finite element method for simulating inhomogeneous deformation and shear bands of amorphous alloys based on the free-volume model [J]. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2006, 14: 1329
- [116] Jiang M Q, Wilde G, Dai L H. Shear band dilatation in amorphous alloys [J]. *Scri. Mater.*, 2017, 127: 54
- [117] Sun X, Ding G, Mo G, et al. Dilatancy signatures of amorphous plasticity probed by X-ray synchrotron radiation [J]. *Intermetallics*, 2019, 107: 34
- [118] Lu Y Z, Jiang M Q, Lu X, et al. Dilatancy of shear transformations in a colloidal glass [J]. *Phys. Rev. Appl.*, 2018, 9: 014023
- [119] Scalliet C, Berthier L. Rejuvenation and memory effects in a structural glass [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2019, 122: 255502
- [120] Lunkenheimer P, Schneider U, Brand R, et al. Glassy dynamics [J]. *Contemp. Phys.*, 2000, 41: 15
- [121] Küchemann S, Maaß R. Gamma relaxation in bulk metallic glasses [J]. *Scri. Mater.*, 2017, 137: 5
- [122] Song L J, Xu W, Huo J T, et al. Activation entropy as a key factor controlling the memory effect in glasses [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2020, 125: 135501
- [123] Luo P, Li Y Z, Bai H Y, et al. Memory effect manifested by a boson peak in metallic glass [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 116: 175901
- [124] Lee S C, Lee C M, Yang J W, et al. Microstructural evolution of an elastostatically compressed amorphous alloy and its influence on the mechanical properties [J]. *Scri. Mater.*, 2008, 58: 591
- [125] Guo W, Yamada R, Saida J. Rejuvenation and plasticization of metallic glass by deep cryogenic cycling treatment [J]. *Intermetallics*, 2018, 93: 141
- [126] Ke H B, Wen P, Peng H L, et al. Homogeneous deformation of metallic glass at room temperature reveals large dilatation [J]. *Scri. Mater.*, 2011, 64: 966
- [127] Gelin S, Tanaka H, Lemaître A. Anomalous phonon scattering and elastic correlations in amorphous solids [J]. *Nat. Mater.*, 2016, 15: 1177
- [128] Schirmacher W, Ruocco G, Scopigno T. Acoustic attenuation in glasses and its relation with the boson peak [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98: 025501
- [129] Shintani H, Tanaka H. Universal link between the boson peak and transverse phonons in glass [J]. *Nat. Mater.*, 2008, 7: 870
- [130] Luo P, Wen P, Bai H Y, et al. Relaxation decoupling in metallic glasses at low temperatures [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2017, 118: 225901
- [131] Qiao J C, Wang Y J, Zhao L Z, et al. Transition from stress-driven

- to thermally activated stress relaxation in metallic glasses [J]. Phys. Rev., 2016, 94B: 104203
- [132] Yuan C C, Lv Z W, Pang C M, et al. Ultrasonic-assisted plastic flow in a Zr-based metallic glass [J]. Sci. China Mater., 2020, 64: 448
- [133] Huang B, Ge T P, Liu G L, et al. Density fluctuations with fractal order in metallic glasses detected by synchrotron X-ray nano-computed tomography [J]. Acta Mater., 2018, 155: 69
- [134] Ross P, Küchemann S, Derlet P M, et al. Linking macroscopic rejuvenation to nano-elastic fluctuations in a metallic glass [J]. Acta Mater., 2017, 138: 111
- [135] Suzuki Y, Haimovich J, Egami T. Bond-orientational anisotropy in metallic glasses observed by X-ray diffraction [J]. Phys. Rev., 1987, 35B: 2162

(责任编辑:李海兰)